

明 細 書

ヒーター一体型負電荷酸素原子発生装置

技術分野

- [0001] 本発明は、負電荷酸素原子の製造方法および該製造方法に用いられる負電荷酸素原子の製造装置に関する。負電荷酸素原子は、 O^- で表され、例えば気体中での酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜の製造等、いちご等の果実の防かび、まぐろなどの魚介類の鮮度保持などの各種の分野において使用可能な極めて有用なものである。

背景技術

- [0002] 負電荷酸素原子の製造方法としては、放電などによって発生した酸素原子に低エネルギー電子を付着させることにより、負電荷酸素原子を製造する方法が知られている。しかしながら、かかる方法には、放電を生じさせるために高真空を必要とするとともに、エネルギー面で問題点があった。
- [0003] また、酸素ガス中で放電を行うことにより、オゾンが発生させ、発生したオゾンに紫外線を照射することにより、低エネルギー電子が酸素に付着した負電荷酸素原子を発生させる方法が知られている(JP62-237733A)。しかしながら、かかる方法には、オゾン発生に多量の放電エネルギーを必要とするという問題点があった。
- [0004] 本発明者は、高真空や放電エネルギーを必要とせずに、効率的に負電荷酸素原子を製造する製造方法および製造装置として、酸素イオン導電性を有する固体電解質を用いた負電荷酸素原子製造方法および製造装置を提案している(特許文献1)。また、上記固体電解質としてカルシウムアルミネート(あるいは、アルミン酸カルシウム)複合酸化物を用いるものを提案している(特許文献2)。
- [0005] 該特許文献2のものは、負電荷酸素原子の製造方法において、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材の一方の面に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には、陽極を配置し、陰極側には酸素を供給して陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造方法および製造装置である。

[0006] 以下、上記従来例の概要を説明すると、

図1に、カルシウムアルミネート(あるいは、アルミン酸カルシウム)複合酸化物の代表的な構造体である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、 C_{12}A_7 という。)の結晶構造を示す。

[0007] C_{12}A_7 の結晶構造内には、雰囲気中に含まれている酸素が取り込まれており、その酸素が内部に存在しているフリー酸素と反応し、一対の O_2^{2-} イオンと O^- イオンとに変換されている。上記 C_{12}A_7 に電圧を印加した際には、 O^- イオンは、結晶の格子間を通過することができるので、 O^- イオンとして放出されるが、それよりも大きい径を有する O_2^{2-} イオンは放出されないものと考えられる。

[0008] 炭酸カルシウムと酸化アルミネートを用いる場合について説明すると、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合割合は、両者のモル比が12/7となるように調整することが好ましい。また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物の焼成は、また酸素分圧、および水蒸気分圧を調整した雰囲気で行うことが好ましく、酸素分圧10. 1kPa以上の条件で行うことが好ましく、酸素とともに、アルゴン等の不活性気体を含有した雰囲気であっても良い。

[0009] また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの焼成温度は、1200℃以上であることが好ましく、1300～1450℃であることがより好ましい。焼成時間は、4～8時間が好ましく、5～7時間とすることがより好ましい。

[0010] また、本発明のカルシウムアルミネート複合酸化物は、所望の形状に成形して自己支持可能な部材を形成しても、あるいは多孔性を有する耐熱性の基体上にカルシウムアルミネート複合酸化物層の形成を行っても良い。

[0011] カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材あるいはカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成は、粉体を成形した成形体、あるいは塗布層を焼成によって形成する方法や、プラズマ溶射、スパッタリング等の原材料の酸化物の組成を変質しない成膜法によって支持体上に形成しても良い。

[0012] 上記負電荷酸素原子の製造装置を図2に基づいて説明する。

この負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる焼成体2を有しており、焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって、酸素供給室6と、

負電荷酸素原子生成室7とに分離されている。

[0013] 酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。また、負電荷酸素原子生成室7には、焼成体2から間隔を設けて陽極10が配置され、陰極3と陽極10の間に電圧を印加する電源11が設けられており、両電極間に流れる電流を測定する電流計12が結合されている。また、負電荷酸素原子生成室7には、負電荷酸素原子を制御する四重極13およびターゲット14が設けられている。

[0014] 以下に、主な構成部材について説明する。

焼成体2の表面に配置される陰極3には、焼成体に通電することが可能な材料であれば各種の材料を用いることができるが、陰極3は酸素供給室6に配置されているので、酸素雰囲気において加熱した場合に、酸化、あるいは腐蝕等を起こさない金属、導電性金属酸化物等の導電性物質を用いることが好ましく、金、白金等の貴金属、ニッケル、ステンレス等の材料が好ましく、とくに金、白金が好ましい。

[0015] 陰極3を焼成体2の表面に形成する方法としては、電極用の金属、導電性物質を含有した導電性組成物を焼成体に塗布する方法、電極用の金属をスパッタリング、化学気相蒸着法(CVD)等の真空成膜法によって形成する方法、網状の金属を焼成体に接着する方法などが挙げられる。これらのなかでも焼成体に導電性組成物を塗布する方法は、任意の位置に電極を形成させることができるという利点がある。

[0016] また、酸素は、焼成体の表面に設けた金属電極に吸着し、酸素イオンを生成して焼成体中へと導入されるものと考えられる。したがって、焼成体の表面に設ける電極としては、酸素の吸着およびイオン化に有利に作用する白金等の貴金属が好ましい。

[0017] 陰極の厚さは、強度、取り扱い易さの点からは、0.1〜1000 μm 、好ましくは10〜500 μm 程度である。

また、焼成体2の加熱手段4は、図2に示したように、ヒーター等の加熱手段を焼成体に接して設ける方法に限らず、赤外線ランプ、高周波加熱装置などによって距離を設けて加熱手段が配置されたものでも良い。

[0018] また、陽極10には、酸素に対して安定なステンレス鋼等の合金、金、白金、等の貴金属、ニッケル等の金属などが挙げられるが、これらの中では、取り扱いが容易で耐

久性が大きな、ステンレス鋼（例えば、SUS304、SUS430など）が好ましく、棒状体、線状体、網状体、平板、あるいは図1に示すように中央に開口部10aを有した平板等の形状のものをを用いることができる。

[0019] また、導電性を有しない部材に、これらの金属を例えば、スパッタリング、化学蒸着等によって成膜したものであっても良い。

焼成体2と陽極10との電極間距離は、発生した負電荷酸素原子を有効利用しうるようにするとともに、低電圧での負電荷酸素原子を発生させる観点から、5〜100mm、好ましくは10〜50mm、より好ましくは10〜30mmであることが望ましい。

[0020] 負電荷酸素原子の製造は、負電荷酸素原子生成室7に接続した減圧装置9によって、負電荷酸素原子生成室7内部を減圧して、生成した負電荷酸素原子が空気中の水分等と衝突して消失しないようにした後に行う。

[0021] 酸素供給室6に酸素を供給した状態で、加熱手段4によって焼成体を加熱するとともに、電源11から陰極3と陽極10に通電をすることによって、負電荷酸素原子Aが連続的に発生し、負電荷酸素原子生成室内に設けたターゲット14に到達する。

[0022] また、負電荷酸素原子生成室内部をヘリウム、アルゴン等の希ガスによって満たす場合には、生成した負電荷酸素原子の反応による消失を防止することも可能であり、その場合には、減圧は不要である。

[0023] ターゲット14が設置される位置は、負電荷酸素原子が十分に到達しうる位置であれば良く、焼成体から1〜100mm、好ましくは5〜50mmであることが望ましい。

また、陰極と陽極との電位差は、1〜2000V/cm、好ましくは10〜1000V/cm、より好ましくは50〜500V/cmであることが望ましい。1V/cmよりも低い場合には、生成効率が低く、2000V/cmよりも高い場合には、焼成体あるいは電極への損傷を生じる場合がある。

[0024] また、焼成体は、200〜1000℃に加熱することが好ましく、より好ましくは500〜800℃であり、200℃よりも低い場合には発生効率が不十分であり、1000℃よりも高い場合には、特別な耐熱性の材料を使用することが必要であり好ましくない。

[0025] また、両電極間に電圧を印加している間、負電荷酸素原子を発生させるための原料である酸素は空気をはじめとする酸素供給手段から供給されるため、負電荷酸素

原子が連続して発生する。

[0026] 図3は、上記負電荷酸素原子の製造装置を備えた半導体装置の処理装置の一例を説明する図である。

半導体装置の処理装置20は、処理槽21の上部に負電荷酸素原子の製造装置を備えており、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって酸素供給室6と処理槽21とに分離されている。酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、処理槽21には、減圧装置9が接続されている。処理槽21内部には、導電性を有する基板載置台22が設けられ、基板載置台上には、半導体基板23が載置されており、基板載置台には、電源の正極側に結合されて電圧が印加される。

[0027] 処理槽21が減圧装置9によって所定の減圧度に達した後に、焼成体2を加熱するとともに、酸素供給室6に酸素を供給した状態で、陰極と陽極として作用する基板載置台に電圧を印加すると、負電荷酸素原子Aが発生し半導体基板23に到達して、半導体基板に対して各種の処理を行うことができる。

[0028] 例えば、負電荷酸素原子Aとの反応によってシリコン等を酸化して、酸化膜を形成する処理が挙げられる。また、本発明の負電荷酸素原子は、大きな酸化力を有しており、半導体基板上に形成したレジストを分解除去するアッシング工程においても利用することができる。

[0029] 上記従来の負電荷酸素発生装置は、焼成体2の表面に電極3を配置し、その上からヒータ4が設けられた構造であるが、焼成体2($C_{12}A_7$)は比較的材質が脆く、衝撃等で崩れ易いので、強度を保つためにはある程度の厚みが必要である。その厚みは機械的強度を考えて、少なくとも1〜2mm以上が必要と考えられる。

[0030] しかし、 $C_{12}A_7$ の厚みが1〜2mmになると、 $C_{12}A_7$ の両面にわずかではあるが温度差を生じる。例えば、図4にその模式図を示すが、 $C_{12}A_7$ の厚み方向に対し、裏面(ヒータ側)が850℃の時表面(図の右側)の温度が800℃となることが観測されている。 O^- の濃度は、図4に示す如く温度に逆比例することが知られており、この場合、 $C_{12}A_7$ の表面側の O^- の濃度の方が裏面側の O^- の濃度より大きいことになる。 $C_{12}A_7$ の中

でこのような O^- の濃度の勾配が生じると、一般に物質の拡散は濃度の濃い方から薄いほうへ行くものなので、図4において O^- の左から右への動き(拡散)が悪くなる。すなわち、 O^- を効率よく表面から放出させるためには、裏面側の O^- の濃度の表面側の O^- の濃度より大きいことの方が好ましく、図4の濃度勾配はこれに逆らっているといえる。

[0031] 前記図2や図3においては、上記現象が生じていて、 $C_{12}A_7$ は裏面側から加熱されるので $C_{12}A_7$ の表面からの O^- への放出(図2の上方)は、必ずしも充分でないことが確認されている。またさらに、これには800℃の温度では O^- が熱により放出されるので、該放出分だけ酸素の吸収が減少し、裏面側での酸素の吸収が十分でなくなる現象も影響している。

[0032] このため、ターゲットを図3の如く半導体基板とした場合、同じ出願人によって別途提案されている如く、その表面の酸化処理の場合において減圧容器内において $C_{12}A_7$ のターゲット側(表面側)に放熱灯等のヒーターをおいて $C_{12}A_7$ の表面を加熱する必要があった。こうすると $C_{12}A_7$ の表面側の温度が裏面側より高くなり、表面側の O^- の濃度の方が裏面側の O^- の濃度より小さくなるので O^- の放出が促進されることになる。しかし、この場合、上記放熱灯という余分の構成を必要とし、装置が大型化すると共に、電力量も増大する欠点があった。また、発生熱量の増大による熱ストレスによる $C_{12}A_7$ のクラック等の障害が起きやすい。

[0033] なお、上記従来提案のものを説明すると、以下のとおりである。

図8に上記従来提案の「酸素マイナスイオン発生装置」の概略断面図を示す。

上記酸素マイナスイオン発生装置60は、図8に示すように、円筒状の酸素マイナスイオン発生部材61の酸素マイナスイオン放出部61aがある先端側の外周に、酸素マイナスイオン発生部材61の外周面と数mmの隙間を設けてリング状のハロゲンランプ(以下、サークルランプという)72が設置されている。サークルランプ72の側面及び背面の周囲にはリフレクター73が設置されており、サークルランプ72とリフレクター73は支持部材74でイオン発生容器62に支持されている。そして、該酸素マイナスイオン発生装置60では、円筒状の酸素マイナスイオン発生部材61を形成する基体61cは、固体電解質としての強度のあるジルコニア(ZrO_2)で形成されており、基体61cの

表面(サークルランプ72側のツバ部61bを除く全面には、固体電解質としての酸素マイナスイオンを発生させるカルシウム・アルミネート($\text{Ca}_{12}\text{Al}_7$)からなる薄層75が被膜されている。カルシウム・アルミネート($\text{Ca}_{12}\text{Al}_7$)からなる薄層75は、例えば公知のプラズマ溶射法などによって被膜することができる。酸素マイナスイオン発生部材61の酸素マイナスイオン放出部61aの厚みは3mmで、他の部分の厚みは2mmである。また、薄層75の厚みは約100 μm である。

[0034] 更に、上記基体61cの内面(引出し電極67側の表面と反対側の背面)の全面には、導電性の金属からなる電極64が、液体ペーストを塗布焼成するかあるいは真空中で蒸着することによって成膜されている。電極64は、0.5 μm 〜1 μm の厚みからなる白金、金・ランタン・マンガネートなどの導電性材料で形成されており、多数の微細孔を有している。電極64には、導線65を介して直流電源66が接続されており、直流電源66から負極性(マイナス)の直流電圧が印加される。

[0035] 上記構成の酸素マイナスイオン発生装置60は、酸素マイナスイオン発生部材61の全長(酸素マイナスイオン放出部61aと基端側のツバ部61b間の長さ):100mm、酸素マイナスイオン放出部61aの厚み:3mm、酸素マイナスイオン放出部61aの直径:23mm、サークルランプ72の直径:10mm、サークルランプ72の出力:160W〜300W、サークルランプ72の内周面と酸素マイナスイオン発生部材61表面間の隙間:3mm、電極64への印加電圧:−100Vに設定されている。

[0036] 上記酸素マイナスイオン発生装置60で酸素マイナスイオンを発生させる際には、ヒータ電源からの通電によりサークルランプ72を発熱させる。サークルランプ72の発熱によってサークルランプ72から輻射された赤外光はリフレクター73で反射され、酸素マイナスイオン発生部材61の酸素マイナスイオン放出部61aを有する先端付近を加熱する。酸素マイナスイオン発生部材61の外側に設けたサークルランプ72の発熱によって、酸素マイナスイオン放出部61aの表面側全面が輻射によって効果的に均一に加熱される。外側のサークルランプ72による加熱によって酸素マイナスイオン放出部61aの表面側は酸素マイナスイオンが発生する800℃程度となる。

[0037] この際、排気ポンプ70を駆動してイオン発生容器62内を 1.3×10^{-3} Pa程度に真空排気した状態から、酸素ポンプ77からガス流量調節器75で流量調整しながら酸

素ガス導入口62a通してイオン発生容器62内に、酸素ガスを約100～1000sccm程度の流量で導入し、イオン発生容器62内を 1.3×10^2 Pa程度に設定する。

[0038] この状態で、直流電源66から負極性(マイナス)の直流電圧(−100V)を導線62を介して電極64に印加することによって、酸素マイナスイオン放出部1a中に電界が形成され、酸素マイナスイオン(O^-)が背面側から表面(引出し電極67側)にイオン伝導で移動する。

[0039] この際、酸素マイナスイオン発生部材61を形成する基体61cの内面(引出し電極67側の表面と反対側の背面)の全面に、導電性の金属からなる電極64を成膜したことにより、酸素マイナスイオン放出部61aからツバ部61b間で温度勾配が生じる(ツバ部61b側の方が低くなる)ことによって、酸素を酸素マイナスイオン放出部61a側に取込むのに最適な温度領域(500℃～600℃程度)が存在することになり、酸素マイナスイオン発生部材61の中に酸素を効率よく取込むようになる。

[0040] そして、酸素マイナスイオン放出部61aの表面に移動した酸素マイナスイオン(O^-)は前方(引出し電極67側)に向けて真空中に放出され、引出し電極67に設けた多数の微細孔を通過して真空チャンバー内に放出される。

[0041] また、前記 $C_{12}A_7$ をジルコニア又はイットリア安定ジルコニア等の丈夫な固体電解質の基体上に薄膜形成し、該基体の裏面側にヒーターを取り付ける構造やあるいは該構造の $C_{12}A_7$ を外部からサークルランプで加熱する構成も考えられるが、該基体の裏面側にヒーターを取り付ける構造は上記固体電解質が熱伝導性が悪く、 $C_{12}A_7$ を800℃以上に加熱するためにはヒーター温度が高くなり、前記同様に熱クラックの問題や電力量の増大する欠点がある。また、外部ヒーターも前記同様に装置の大型化や電力量の増大といった欠点がある。

特許文献1:国際公開第96/17803号パンフレット

特許文献2:国際公開第03/050037号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0042] 本発明の課題は、前記従来例の欠点を無くし、少ない電力量で $C_{12}A_7$ を効率よく加熱し、なおかつ $C_{12}A_7$ の表面からの O^- の放出を十分なものとし、装置全体の小型化

や $C_{12}A_7$ の熱ストレスを軽減してクラック等の障害の発生を防止した O^- 発生装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0043] 上述した課題を解決するため、本発明の負電荷酸素原子の製造装置は、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造装置において、上記カルシウムアルミネート複合酸化物はジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に薄膜形成されており、上記部材加熱用ヒーターが上記カルシウムアルミネート複合酸化物からなる薄膜に近接して上記基板内部に形成されることを特徴とする。

[0044] さらに、上記において、上記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる上下の基板にサンドイッチ構造で挟まれていることを特徴とする。

あるいは、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置において、上記カルシウムアルミネート複合酸化物はジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に薄膜形成されており、上記部材加熱用ヒーターが上記カルシウムアルミネート複合酸化物からなる薄膜に接して該薄膜と一体形成されることを特徴とする。

[0045] さらに、上記において、前記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に形成され、その上から上記カルシウムアルミネート複合酸化物が薄膜形成されていること、あるいは、前記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に形成されたカルシウムアルミネート複合酸化物の薄膜の上に形成されていることを特徴とする。

[0046] あるいは、カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置において、上記カルシウムアルミネート複合酸化物は、ステアタイト製のセラミック・ヒーター基板上に薄膜形成されていることを特徴とする。

[0047] さらに、これらにおいて、前記カルシウムアルミネート複合酸化物を薄膜形成した基体の裏面側に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には陽極を配置し、陰極

側には酸素を供給し陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする。

[0048] またさらに、前記陽極が、カルシウムアルミネート複合酸化物で形成された部材から空間を設けて配置されたことを特徴とする。

さらに、上記において、前記カルシウムアルミネート複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であること、前記カルシウムアルミネート複合酸化物が、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを1300℃～1450℃の焼成温度で焼成したものであること、前記加熱温度が、200℃～1000℃であることを特徴とする。

発明の効果

[0049] 本発明は、少ない電力量で $C_{12}A_7$ を効率よく加熱し、なおかつ $C_{12}A_7$ の表面からの O^- （負電荷酸素原子）を十分なものとし、装置全体の小型化や $C_{12}A_7$ の熱ストレスを軽減してクラック等の障害の発生を防止した O^- 発生装置を提供することができた。

発明を実施するための最良の形態

[0050] 以下、図面を参照し、実施例にもとづき本発明を詳細に説明する。

図5は、本発明のヒーター一体型負電荷酸素発生装置の基本構造を示す。

図5において、32、34はジルコニア又はイットリア安定ジルコニア（以下、YSZという。）等の丈夫な固体電解質の基体であって、31は該基体上に形成された薄膜の $C_{12}A_7$ である。35はポーラス電極であり、図2における陰極3に相当する。33はヒーターである。

[0051] 図5に示される如く、 $C_{12}A_7$ は薄膜であってその厚みは5～1000 μm であり、その裏面と表面間の温度差は殆ど生じない。従って、図4に示されるような $C_{12}A_7$ 内での温度勾配が生じないので、裏面から加熱されても表面からの O^- への放出の効率に支障を与えることはない。

[0052] また、基体の裏面側から加熱する従来の構造に比べ、ヒーター33がYSZ32、34内に内蔵されているので、 $C_{12}A_7$ への加熱効率がよく、電力使用量も小さく済み、また外部ヒーターも不要であって、装置の小型化が図れる。

[0053] また、裏面側（35側）の温度はヒーターとの間にYSZ（34、43、54）が介在するので、その表面温度が低くなり、裏面側にヒーターを設けた従来のものに比較し、裏面

側での酸素の吸入が十分に行われる。

[0054] 図6は、この発明のヒーター一体型負荷酸素発生装置の他の基本構造を示し、図6と図5の違いはヒーター41が薄膜形成された $C_{12}A_7$ 42の外側に形成されている点である。なお、この場合、負荷酸素の放出を妨げないようヒーター41は編み目構造のものが用いられる。図6において42は基体上に形成された薄膜の $C_{12}A_7$ であり、43はYSZの基体であり、44はポーラス電極である。

[0055] 図7は、本発明のヒーター一体型負荷酸素発生装置の他の基本構造を示し、基本構造は図5と同じであり、図5、図6の外部電界無しに用いられる場合を示している。

図5と図7の違いは、図5が電界で強制的に O^- を引き出しているのに対して、図7のものは $C_{12}A_7$ の表面から熱脱離によって O^- を生成している点である。前者は、前記半導体製造装置等の用途に用いられ、後者は殺菌、脱臭等の目的の用途、例えばトイレや炊事場のタイル等やエアコンに適した構造である。半導体製造装置に用いられる場合、 O^- 発生部分以外の周辺構造は図8の実施例と同様である。

[0056] なお、実験結果からは、400℃で O^- が発生することが確認されており、多少の保護材を上部に覆うことにより上記トイレやエアコンでの使用は火傷の心配なく使用可能である。図7の場合は、 $C_{12}A_7$ の表面上の O^- を利用していることになる。また、殺菌の場合に電界が掛けられる場所であれば図5の構造を用いてもよく、脱臭の場合は上記図5、図7の構成でハニカム構造を用いて行うことが好適である。

[0057] また、本発明は空気中での使用も可能である。空気中では、 $C_{12}A_7$ から離れた空間近傍に存在する O^- は空気中に拡散し、水と反応して水の負イオンクラスターとなるので酸化反応は充分進行する。この空気中での脱臭、殺菌は、上記大気放出方法の他、大気循環方法(例えば、エアコン等)を用いてもよい。殺菌、滅菌に関しては、特定の容器(ペットボトル、手術用具等)の場合は、 $C_{12}A_7$ の対向電極間に該特定容器を設置することが好適である。

[0058] 以下、自己加熱型積層構造による負荷酸素発生装置の実施例を示す。

(実施例1)

ニッカトウ製8mol%イットリア安定化ジルコニア(YSZ)板(30×30×1mm厚)の上に150W相当の白金発熱体を塗布し、さらにYSZ板片側にランタンストロンチウムマ

ンガネート(以下、LSMという。)を塗布し、1200℃で2時間焼成する。できたYSZ板の上記白金加熱体上に $C_{12}A_7$ をプラズマ溶射する。こうしてできた積層構造YSZから O^- を発生させるため、白金加熱体に50V、3Aの電力を投入する。YSZ板が800℃に加熱されたことを、板表面に設置された温度計にて確認する。加熱後、 $C_{12}A_7$ と空間を隔てた対向電極が正電位となるようにLSM間に100Vの電圧を印加すると、両電極間に2 μ Aの電流が確認できた。

[0059] (実施例2)

3mol%イットリア安定化ジルコニア(YSZ)粉体を圧縮成型することで30 ϕ × 1mm厚のディスク形状を作成する。得られたディスクを1400℃で2時間焼成する。さらにディスク面にLSMを塗布し、1200℃で2時間焼成する。できたYSZ板の上記白金加熱体上に $C_{12}A_7$ をプラズマ溶射する。その上に、あらかじめプリントように設計された白金加熱体をディスク上に貼り付ける。実施例1と同様に、こうしてできた積層構造YSZから O^- を発生させるため、白金加熱体に電力を投入する。YSZ板が800℃に加熱されたことを、板表面に設置された温度計にて確認し、加熱後、 $C_{12}A_7$ と空間を隔てた対向電極が正電位となるようにLSM間に電圧を印加すると、両電極間に電流が確認できた。

[0060] (実験結果1)

実験装置を図9に示す。図9において、81は $C_{12}A_7$ を表面に有する本発明の自己加熱型負荷酸素発生器、83、85はフランジ、84はステンレス台である。ターゲット(パチルス凍結乾燥した白い粉状)は上記ステンレス台84上に雲母(絶縁体)を介して設置される。上部86からHeガスが流入し、87から流出する。88は、高圧電源(HV)及び電流計である。ステンレス台の中は中空になっていて、冷却水が91から入り90から排出される。このため、ステンレス台84は、約20℃の常温に保たれる。自己加熱型負荷酸素発生器81の表面に形成された $C_{12}A_7$ からは O^- が放出され、Heガスに誘導され、また電界により誘導されて該 O^- が200mm離れたステンレス台上のターゲット89にぶつけられる。

[0061] パチルスコアグランス芽胞を、精製水に混入し10%水溶液を作成し、サンプル板上(アルミナカップ)で凍結乾燥を行った。調整されたサンプルを、 O^- 照射器内に設置さ

れたサンプル反应用冷却器上に静置し、種々の条件設定下で殺菌実験を行った。

[0062] このときの実験結果を表1に示す。

[0063] [表1]

初期菌濃度	1.2×10^9 個
100V、10min.	1.1×10^8 個
石英管 Blank	1.2×10^9 個

[0064] 表1に示される如く、初期菌濃度が 1.1×10^9 個だったものが、100Vで10分 O^- を照射すると、 1.1×10^8 個と菌濃度が1/10に減少した。一方、石英管Blankでは、菌の減少はなかった。なお、石英管Blankとは温度による滅菌の程度を調べるため行った比較実験で、 $C_{12}A_7$ を用いない石英管のみで同様の実験を行ったものである。

[0065] 上記の如く、サンプルとして用いた凍結乾燥されたバチルス芽胞ターゲットに対し、100Vの電位を印加することで $2 \mu A$ 程度の電流が取れる条件が確認でき、同条件He下で O^- を10分間照射したことによりブランク品に比べ90%の菌の死滅が確認できた。なお、同条件で、電界を掛けずにHeキャリアだけでやった場合の菌の死滅率は約30%であった。

[0066] 今回の結果から、少なくとも、 O^- の照射により120℃耐熱菌バチルスの殺菌は可能であることが確認できた。なお、バチルス菌は加熱すると芽胞化し、細菌の中では最も強力なものである。従って、120℃耐熱菌バチルスの殺菌ができれば、他の細菌は問題なく死滅する。

[0067] (実施例3)

本発明の他の実施例として、汎用のセラミック・ヒーターに $C_{12}A_7$ を溶射したのもも推奨される。

その基本構造は図6に示すものと同じであって、この実施例の場合は、図6の基体43が図6の場合のYSZに替えて、セラミック・ヒーターを用いる点である。

[0068] 以下、上記セラミック・ヒーターを用いた場合の実施例を説明する。なお、ステアタイト製のセラミックは、YSZ等と異なり、 O^- を通さない。従って、この場合、上記 O^- は $C_{12}A_7$ に含まれる分が全部放出されるとも放出されることはないので、セラミック・ヒータ

一型の負荷酸素原子発生装置はカートリッジ式となる。

[0069] しかし、 $C_{12}A_7$ の約3重量%が O^- であり、実験によると、 $C_{12}A_7$ の厚みが $100\mu m$ で約100時間の寿命があるので、殺菌等の商用には十分な時間である。また、この場合は、電界無しで、乾燥空気をキャリアとして用いる実施例が装置が簡単であり、安全でコストも安いので推奨される。

[0070] なお、電界吸引を行わないときは、自然拡散により照射されるが、その O^- の拡散速度はHeで約 $20cm/s$ である。同一条件で電界あるなしの場合の比較をすると、Heキャリアーの場合で、 O^- の量が約 $1/3$ 、これをキャリアとしてHeから乾燥空気に替えると約 $1/10 \sim 1/20$ になることが観測されている。Heは高価なので、大量のPETボトルや医療器具等の殺菌にはこの方法が推奨される。

[0071] (実験結果2)

Ceramix社製QFE (6 * 6cmセラミクス加熱体) 上に、 $C_{12}A_7$ を $500\mu m$ プラズマ溶射したものを作成する。該製品の表面温度を $600^\circ C$ になるよう電圧調整し、接地電位に対し、 $C_{12}A_7$ 面に対向する空間電極に100V印加することで空間電流 $1\mu A$ が観測でき、 O^- が生成したことを確認する。生成した O^- を、ガス(乾燥空気、He)を同伴ガスとして用い、反応物グラファイト付近まで搬送する。反応生成物は、分析装置までHeガスで搬送し、生成物が観察できるようになっている。また、電圧印加操作を停止した際に生じる系内生成物を観測した。なお、この場合の実験装置も図9と同様のものである。

生成物観測結果

100V印加状態 CO 10ppm

電圧を印加しない CO 0ppm

[0072] (実験結果3)

Ceramix社製QFE (6 * 6cmセラミクス加熱体) 上に、 $C_{12}A_7$ を $500\mu m$ プラズマ溶射したものを作成する。該製品の表面温度を $800^\circ C$ になるよう電圧調整し、接地電位に対し、 $C_{12}A_7$ 面に対向する空間電極に100V印加することで空間電流 $10\mu A$ が観測でき、 O^- が生成したことを確認する。生成した O^- を、ガス(乾燥空気、He)を同伴ガスとして用い、反応物グラファイト付近まで搬送する。反応生成物は、分析装置ま

でHeガスで搬送し、生成物が観察できるようになっている。また、電圧印加操作を停止した際に生じる系内生成物を観測した。

生成物観測結果

100V印加状態 CO 100ppm

電圧を印加しない CO 0ppm

[0073] (実験結果4)

Ceramix社製QFE(6*6cmセラミクス加熱体)上に、 $C_{12}A_7$ を500 μ mプラズマ溶射したものを作成する。該製品の表面温度を800℃になるよう電圧調整する。表面温度により熱脱離した O^- を、同伴ガス(乾燥空気、He)を用い殺菌したいサンプルまで搬送する。あらかじめ調整された菌体(バチルス芽胞)に5分接触させ、ガスを止める。サンプルを取り出し、菌の死滅状態を観測した。また、新たに調整した菌サンプルを系内に設置し、 O^- 照射なしで加熱を停止した状態で5分放置する。放置後サンプルを取り出し、菌状態を観測する。

観測結果	菌体個数	死滅率
O^- 照射	5×10^8 個	50%
O^- 照射なし(加熱停止)	1×10^9 個	0%

[0074] 上記のように、電界無しでの O^- 照射により120℃耐熱菌バチルスの殺菌は可能であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明のヒーター一体型負荷酸素発生装置は、図2、図3のような半導体等の酸化処理装置の他、トイレ、炊事等で使用されるタイル上の汚れの洗浄、臭気の脱臭、空気中の細菌やカビ等の除菌に用いると有効である。

図面の簡単な説明

[0076] [図1]本発明に用いる $C_{12}A_7$ の模式図である。

[図2]従来提案の負荷酸素発生装置を示す図である。

[図3]従来提案の半導体用負荷酸素発生装置を示す図である。

[図4] $C_{12}A_7$ の温度勾配の説明図である。

[図5]本発明の実施例の負荷酸素発生装置の構造を示す図である。

[図6]本発明の他の実施例の負荷酸素発生装置の構造を示す図である。

[図7]本発明のさらに他の実施例の負荷酸素発生装置の構造を示す図である。

[図8]別途提案された従来の他の実施例の負荷酸素発生装置の構造を示す図である。

[図9]本発明の殺菌実験に用いた装置の概念図である。

符号の説明

- [0077] 2 $C_{12}A_7$
 3 陰極
 4 加熱手段
 7 負荷酸素原子生成室
 8 酸素供給源
 9 減圧装置
 10 陽極
 11 電源
 14 ターゲット
 31 $C_{12}A_7$
 32 YSZ
 33 ヒーター
 34 YSZ
 35 ポーラス電極
 41 ヒーター
 42 $C_{12}A_7$
 43 YSZ
 44 ポーラス電極
 51 $C_{12}A_7$
 52 YSZ
 53 ヒーター
 54 YSZ

55 ポーラス電極

84 ステンレス台

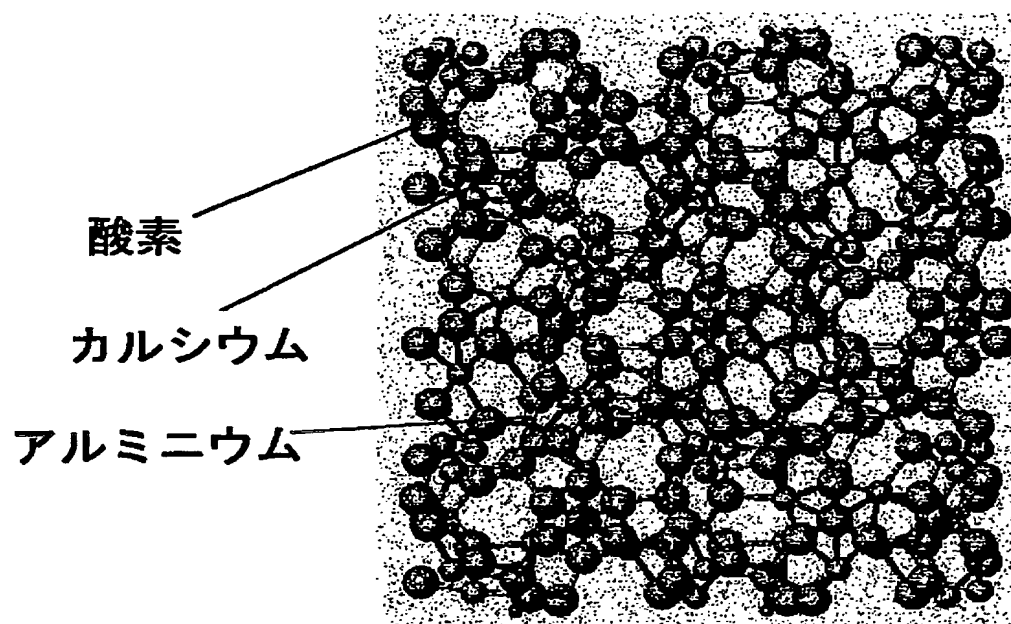
請求の範囲

- [1] カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造装置において、
上記カルシウムアルミネート複合酸化物はジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に薄膜形成されており、上記部材加熱用ヒーターが上記カルシウムアルミネート複合酸化物からなる薄膜に近接して上記基板内部に形成されることを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置。
- [2] 前記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる上下の基板にサンドイッチ構造で挟まれていることを特徴とする前記請求項1記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [3] カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造装置において、
上記カルシウムアルミネート複合酸化物はジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に薄膜形成されており、上記部材加熱用ヒーターが上記カルシウムアルミネート複合酸化物からなる薄膜に接して該薄膜と一体形成されることを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置。
- [4] 前記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に形成され、その上から上記カルシウムアルミネート複合酸化物が薄膜形成されていることを特徴とする前記請求項3記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [5] 前記加熱用ヒーターが、前記ジルコニア板又はイットリア安定化ジルコニアからなる基板上に形成されたカルシウムアルミネート複合酸化物の薄膜の上に形成されていることを特徴とする前記請求項3記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [6] カルシウムアルミネート複合酸化物からなる部材を加熱し、負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造装置において、
上記カルシウムアルミネート複合酸化物は、ステアタイト製のセラミック・ヒーター基板上に薄膜形成されていることを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置。
- [7] 前記カルシウムアルミネート複合酸化物を薄膜形成した基体の裏面側に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には陽極を配置し、陰極側には酸素を供給し陰

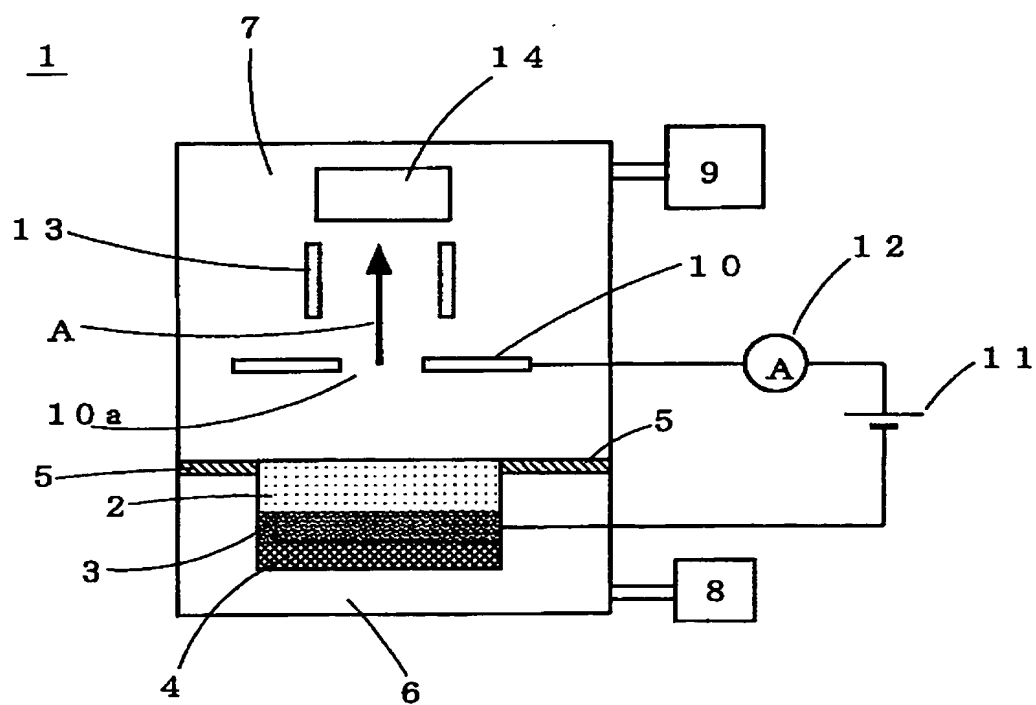
極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする前記請求項1〜6の内、いずれか1項記載の負電荷酸素原子の製造装置。

- [8] 前記陽極が、カルシウムアルミネート複合酸化物で形成された部材から空間を設けて配置されたことを特徴とする前記請求項7記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [9] 前記カルシウムアルミネート複合酸化物が酸化カルシウム:酸化アルミニウムのモル比が12:7であることを特徴とする前記請求項1〜8の内、いずれか1項記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [10] 前記カルシウムアルミネート複合酸化物が、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを1300℃〜1450℃の焼成温度で焼成したものであることを特徴とする前記請求項9記載の負電荷酸素原子の製造装置。
- [11] 前記加熱温度が、200℃〜1000℃であることを特徴とする前記請求項1〜10の内、いずれか1項記載の負電荷酸素原子の製造装置。

[図1]

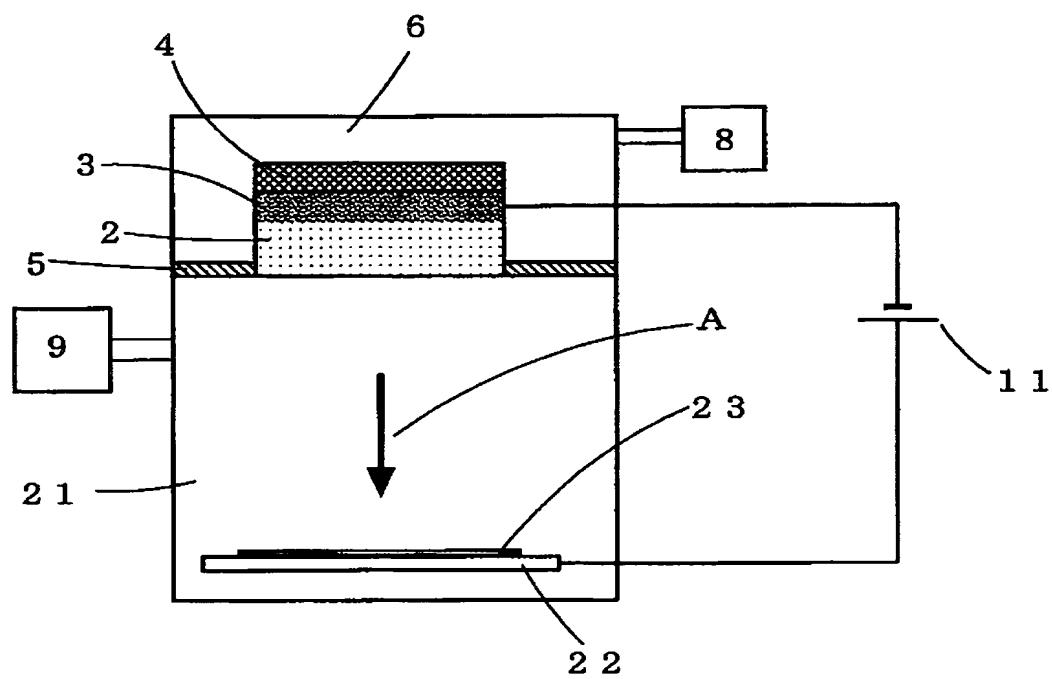


[図2]

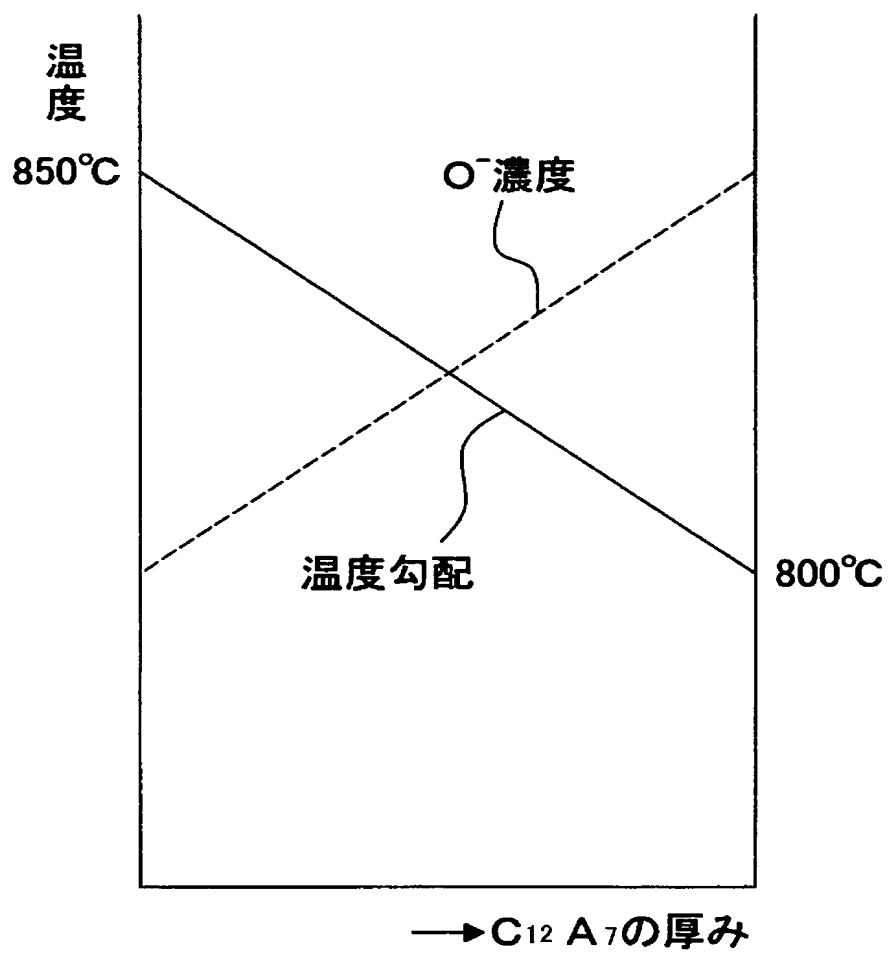


[図3]

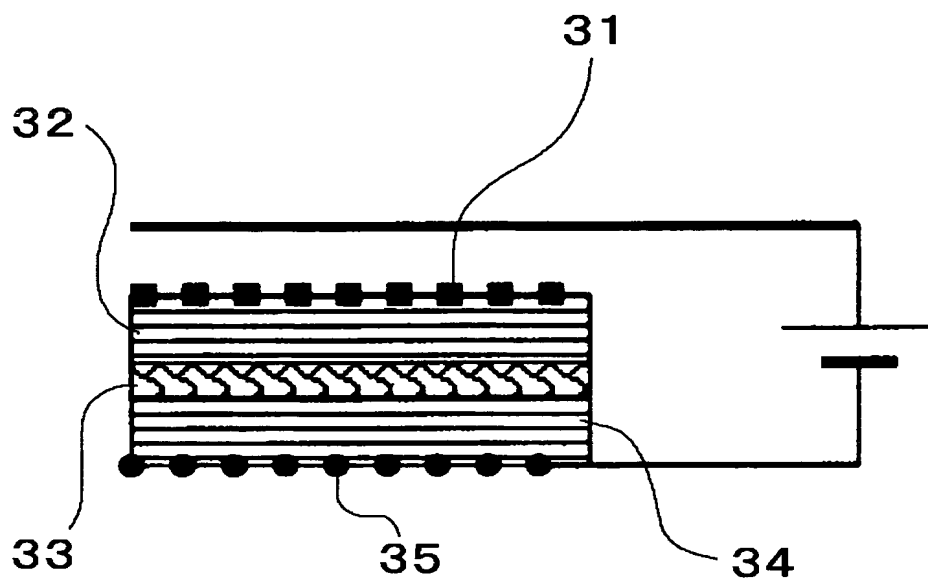
20



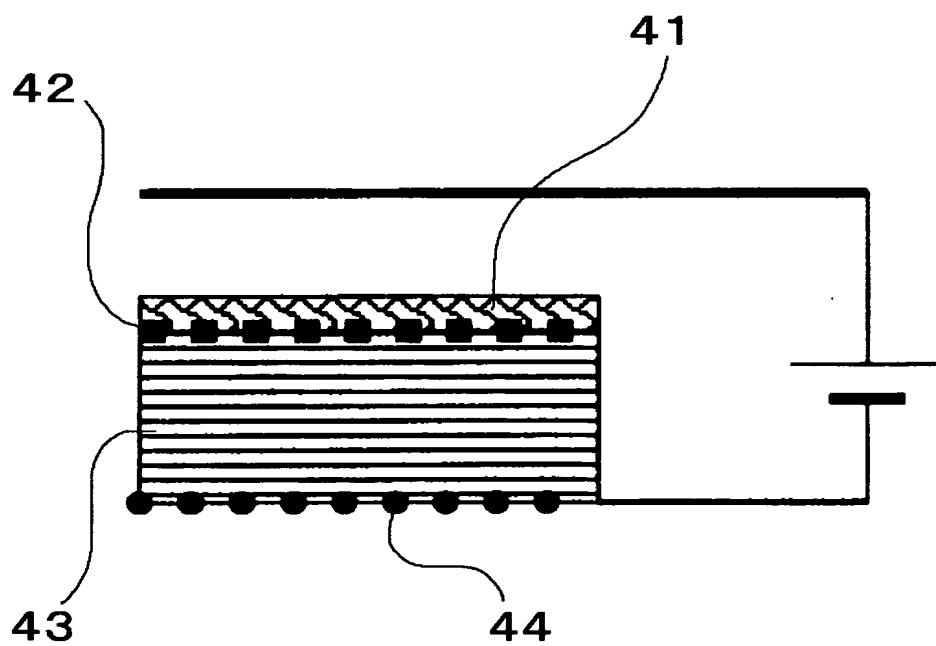
[図4]



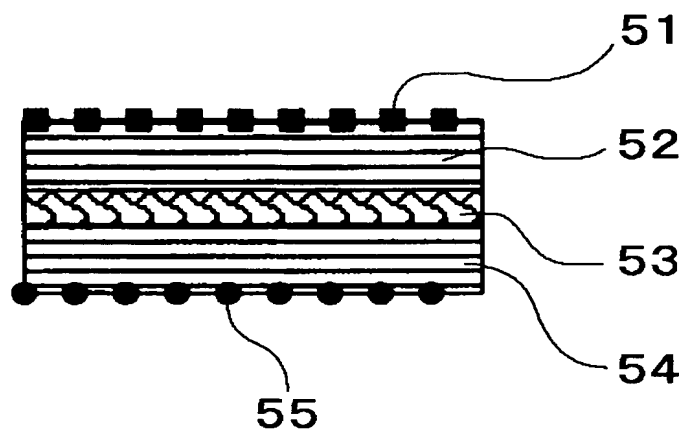
[図5]



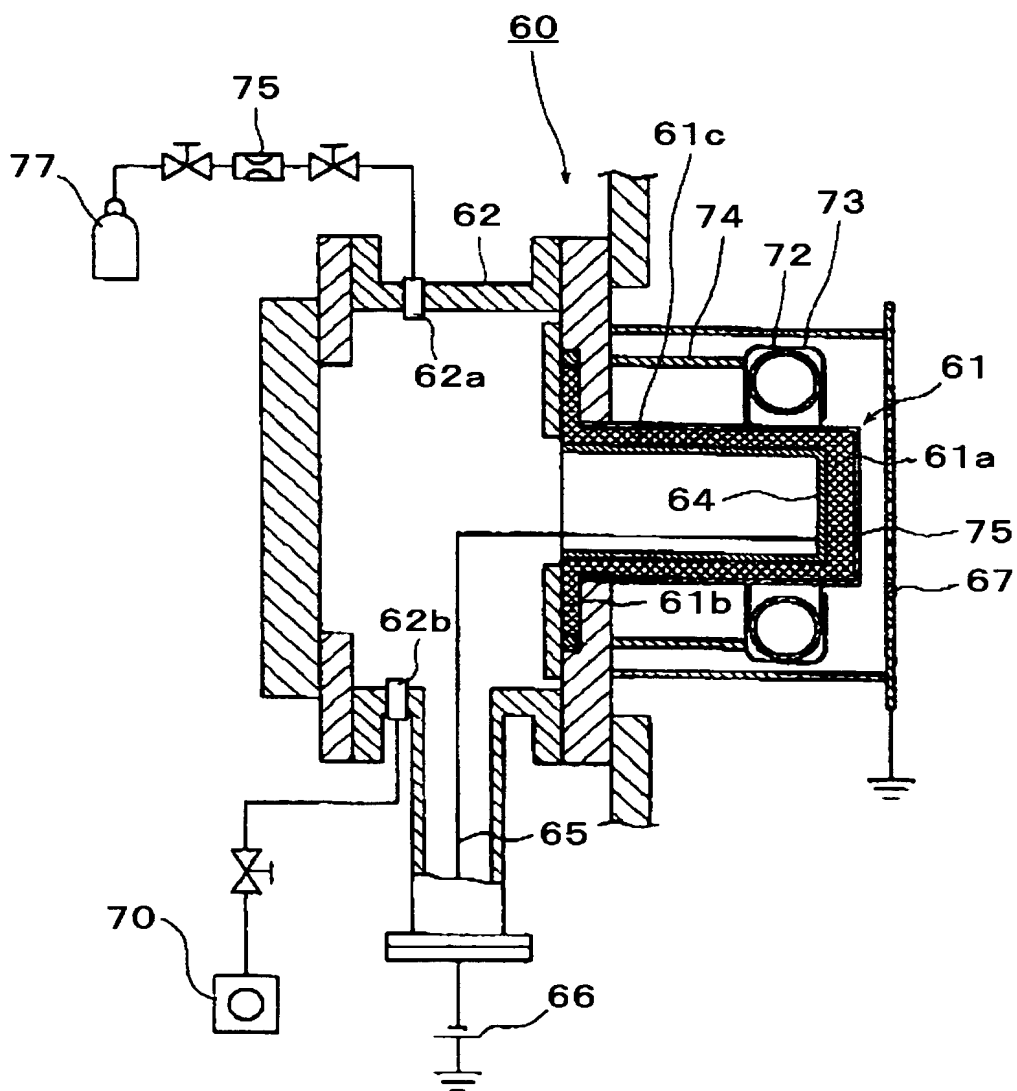
[図6]



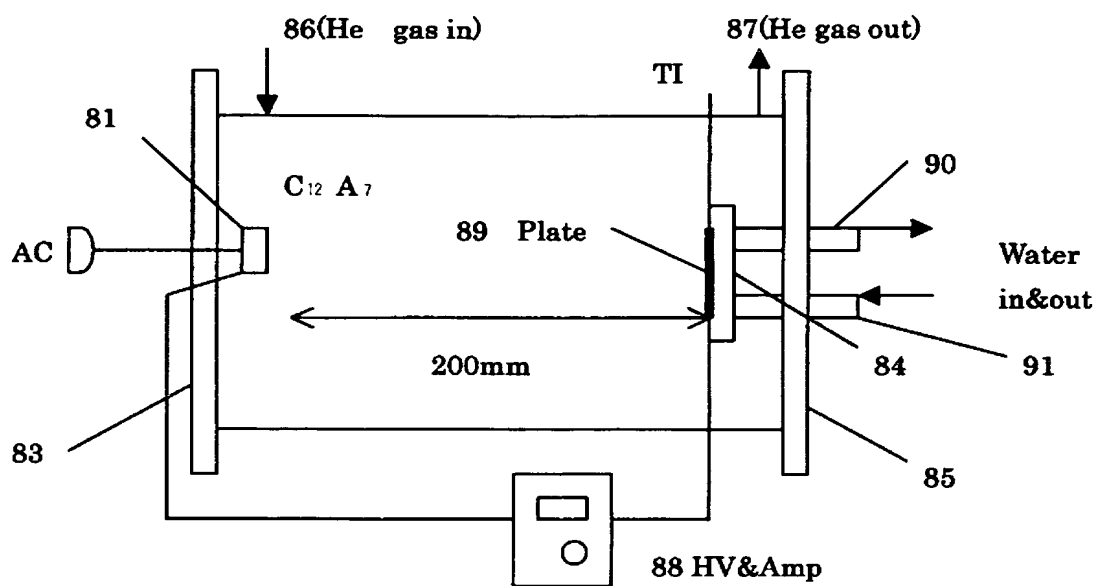
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C01B13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/05037 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 19 June, 2003 (19.06.03), & EP 1454878 A1	1-11
A	WO 96/17803 A1 (Kao Corp.), 13 June, 1996 (13.06.96), & US 5595643 A & JP 3337473 B2 & AU 4123696 A	1-11
A	JP 9-183602 A (Kao Corp.), 15 July, 1997 (15.07.97), (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March, 2005 (07.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018319

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ³	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-75431 A (Japan Science and Technology Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), (Family: none)	1-11
P, A	JP 2004-244303 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 September, 2004 (02.09.04), (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01B13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C01B13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 03/05037 A1(科学技術振興事業団)2003.06.19 & EP 1454878 A1	1-11
A	WO 96/17803 A1(花王株式会社)1996.06.13 & US 5595643 A & JP 3337473 B2 & AU 4123696 A	1-11
A	JP 9-183602 A(花王株式会社) 1997.07.15 (ファミリーなし)	1-11
PA	JP 2004-75431 A(科学技術振興事業団)2004.03.11(ファミリーなし)	1-11
PA	JP 2004-244303 A(電気化学工業株式会社)2004.09.02 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.03.2005

国際調査報告の発送日

22.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416